

介孔ZSM-5的制备、改性及其催化 纤维二糖醇解的研究*

薛来奇¹, 成康², 何伟¹

(1. 昌吉学院 化学与应用化学系, 新疆 昌吉 831100; 2. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 以脱硅法制得介孔分子筛HZSM-5为载体, 通过浸渍负载四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 再经 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸处理后得到改性的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ 分子筛催化剂. 采用XRD、氮气物理吸附、SEM和X射线能谱对合成的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ 催化剂进行了结构表征. 结果发现, 经负载和酸化后的催化剂仍然具有丰富的介孔结构和较大的比表面积($325.28\text{ m}^2/\text{g}$). 将该催化剂用于催化纤维二糖的醇解, 并探讨了反应温度、反应时间、催化剂用量等对总糖收率的影响. 结果表明, 当纤维二糖和甲醇用量分别为 200 mg 和 20 mL , 反应的最佳条件是: 催化剂的用量为 3.0 mg , 反应温度为 150°C , 反应压力 3 MPa , 反应时间 4 h , 总糖的收率可达 88% . 上述表明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ 为催化纤维二糖醇解的一类优良催化剂.

关键词: 分子筛; 催化; 纤维二糖; 醇解

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.2017.04.010

中图分类号: O629.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-2839(2017)04-0429-06

The Preparation and Modified of Mesoporous ZSM-5 for Catalytic Alcoholysis of Cellobiose

XUE Laiqi¹, CHENG Kang², HE Wei¹

(1. Department of Chemistry and Applied Chemistry, Changji University, Changji Xinjiang 831100, China;

2. College of Chemistry and Chemical engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: Mesoporous molecular sieve H-ZSM-5 was synthesized, by desilication and then, loaded with stannic chloride ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) by the impregnation method. The precursor was further treated using sulfuric acid ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) to obtain the final catalysts, named, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$. XRD, N_2 -adsorption SEM and the X-ray energy spectrum were used to the characterize the structure properties of the as-prepared catalysts. The results showed that, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ catalyst still have abundant mesoporous structure and large specific surface area ($325.28\text{ m}^2/\text{g}$) after the impregnation and acid treatment. The $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ was used in the cellobiose alcoholysis reaction. The effects of temperature, reaction time and catalyst dosage on the total sugar yield were investigated. The experimental results showed that the total sugar yield was up to 88% under the optimal conditions where catalyst dosage 3.0 mg , temperature 150°C , pressure 3 MPa , and reaction time 4 h . The results indicate that the $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ is an excellent catalyst for catalytic alcoholysis of cellobiose.

Key words: molecular sieve; catalysis; cellobiose; alcoholysis

用可再生生物质资源催化合成化学品和燃料是开发生物质资源的一条重要路线, 因此对该领域的探究近年来引起了人们广泛的关注^[1,2]. 纤维素是再生生物质资源中最丰富的一类物质, 纤维素分子是由葡萄糖苷键连接成的线性高分子, 其结构稳定, 在温和条件下很难转化^[3,4]. 因此, 研究开发高效催化体系, 实现在温和条件下纤维素的选择性转化, 是高效利用生物质资源所面临的一个挑战.

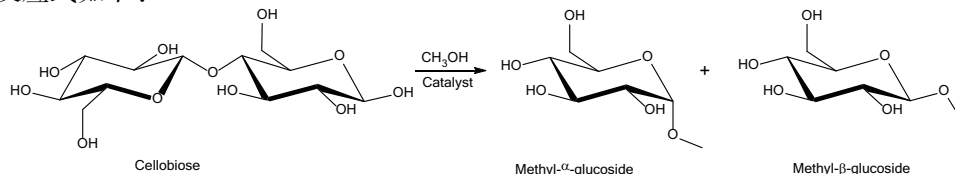
纤维二糖 (Cellobiose) 是纤维素的基本结构单元, 也是纤维素水解的产物, 由2个葡萄糖通过 β -1,4糖苷键连接而成. 由于纤维二糖的结构与纤维素类似, 易于溶解, 常被用作研究纤维素转化的模型分子. 在

* 收稿日期: 2017-04-12

基金项目: 新疆维吾尔自治区高等学校科研计划项目 (XJEDU2014I047).

作者简介: 薛来奇(1964-), 男, 高级实验师, 从事固体酸的负载与催化研究.

温和条件下纤维二糖容易转化,经酸醇解后得到两分子葡萄糖苷(α -glucoside, β -glucoside),催化加氢后可制备乙二醇、山梨醇和丁二酸等^[5-8].也有报道用分子筛HZSM-5催化纤维二糖的转化,总糖的收率可达73%^[9].但用ZSM-5的脱孔、改性的报道未见,本文主要研究了ZSM-5的脱孔、改性及其催化纤维二糖醇解过程,反应式如下:



1 实验部分

1.1 催化剂的制备

分子筛ZSM-5中介孔的引入使用脱硅法(Desilication),制备过程如下.配制NaOH ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液40 mL,称取5.0 g的ZSM-5分子筛,加入上述溶液中,70 °C下搅拌1 h,过滤并洗涤至中性,于120 °C下干燥8 h,得到Na-ZSM-5样品.将样品加入至 NH_4NO_3 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液中,固液比为1:100,80 °C下搅拌4 h,重复3次,过滤并洗涤至中性,550 °C空气焙烧5 h,得到介孔分子筛HZSM-5.由脱硅处理会使部分的骨架铝变为非骨架铝而堵塞微孔孔道,使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 HNO_3 处理HZSM-5样品可将此部分非骨架铝除去^[10-11].操作方法为,将样品加入至 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀硝酸溶液中,固液比为1:100,65 °C温度下洗涤6 h,然后过滤干燥,550 °C空气焙烧5 h,即可制得介孔分子筛HZSM-5.

称取四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1.0 g用无水乙醇15 mL溶解,加入处理过的分子筛HZSM-5 1.0 g,同时滴加硫酸($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 5滴,搅拌浸渍放置15 h,于60 °C水浴下加热搅拌2 h,过滤,恒温(120 °C)干燥12 h,可制得改性的分子筛(记为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$)催化剂.

1.2 测试方法

XRD表征在X射线衍射仪Rigaku Ultima IV上进行,管电流35 mA,管电压40 kV, Cu-K α 靶,狭缝10 mm,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$,测量范围 $2\theta = 0^\circ \sim 60^\circ$.

氮气物理吸附实验采用Tristar 3000型表面积和孔隙率测定仪(美国Micromeritics公司)进行测定.

扫描电镜(SEM)和X射线能谱测试在日本日立公司HITACH S-4800扫描电镜上进行.

1.3 纤维二糖的醇解实验

将一定量的纤维二糖、甲醇和催化剂加入到100 mL聚乙烯内衬管中,摇匀放入高压反应釜中,充入氮气至3 MPa,放入用DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器控温的油浴中加热,升温使其反应,反应结束后,用5 mL注射器吸取液体进行过滤,滤液用LC-2010A型高效液相色谱仪(日本岛津公司)检测.流动相:稀硫酸,柱温50 °C,流速1 mL/min,紫外检测器,检测波长210 nm,SC1011柱.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶体结构

图1是介孔分子筛催化剂HZSM-5(a)和改性分子筛催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ (b)的XRD谱图.由介孔分子筛催化剂HZSM-5(a)的XRD谱图可以看出,其结构特征峰 2θ 角($8.3^\circ, 9.2^\circ, 14.9^\circ, 23.2^\circ, 24.2^\circ$)无明显变化,基本完好,表现出介孔分子筛HZSM-5结构特征峰.由改性分子筛催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ (b)的XRD谱图可以看出,其结构特征峰骨架结构均未受到破坏,晶型结构完好,与分子筛HZSM-5基本相似,只是衍射峰的强度变弱^[12-14].主要是金属离子 Sn^{2+} 负载于分子筛的空隙中造成的,说明金属离子 Sn^{2+} 负载于介孔分子筛HZSM-5上.

2.2 催化剂的比表面积和孔径分布

图2是介孔分子筛催化剂HZSM-5 (a)和改性分子筛催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ (b)的 N_2 吸附曲线(左)和BJH孔径分布曲线(右).脱硅法制备的HZSM-5在相对压力 $P/P_0 = 0.70 \sim 0.95$ 范围内出现了明显的滞后环,说明介孔的存在.表征得到的介孔HZSM-5分子筛的比表面积为 $387.27 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$;而

经四氯化锡和硫酸改性 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ 分子筛的比表面积为 $325.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. BJH孔分布曲线表明,两个样品在 $50 \text{ \AA} \sim 200 \text{ \AA}$ 有较宽的孔径分布,平均吸附孔径分别为 110 \AA 和 120 \AA . 以上结果说明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ 相对于介孔HZSM-5结构并未有明显变化,Sn的负载以及硫酸处理仅导致了分子筛比表面积的略微下降.

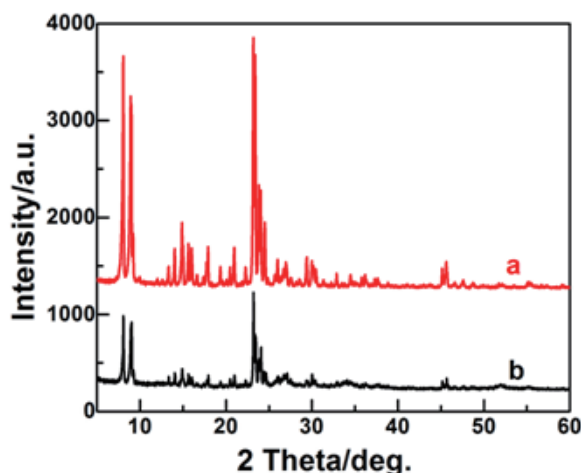


图 1 HZSM-5 (a)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ (b)的XRD谱图

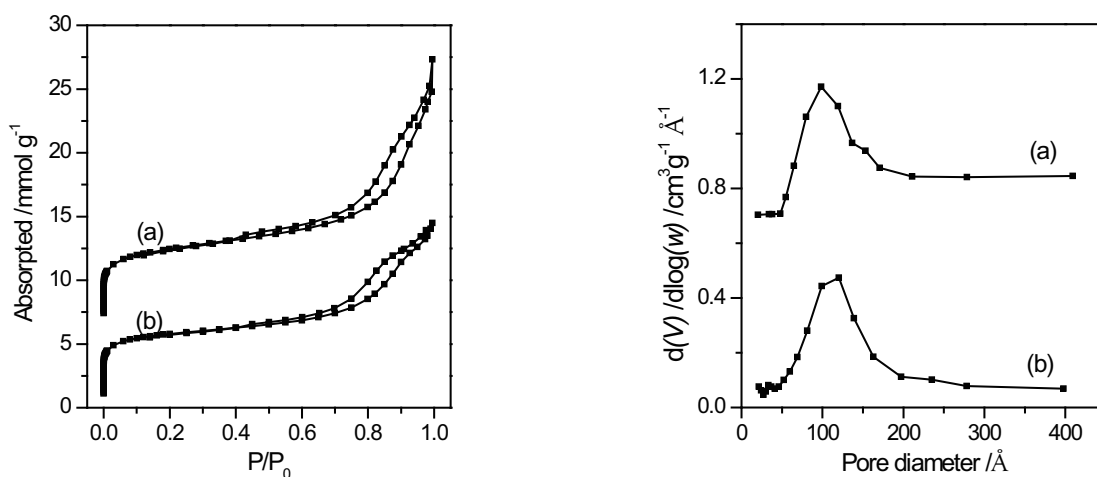


图 2 介孔分子筛HZSM-5(a)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ (b)的 N_2 吸附曲线(左)和BJH孔径分布曲线(右)

2.3 催化剂的SEM分析

图3是介孔分子筛催化剂HZSM-5(a)和改性分子筛催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-HZSM-5}$ (b)的SEM图. 由图可见,未改性前的HZSM-5催化剂明显可见针状微晶,该微晶团聚形成直径在 $1 \mu\text{m}$ 以上的微球. 而经酸化及负载改性处理后,催化剂的针状微晶形貌未有明显改变,但是团聚所形成的微球尺寸明显变小,可能是 Sn^{2+} 的负载所致,更有利于催化剂与反应物的充分接触,使反应的活性提高.

2.4 催化剂的元素组成

图4是HZSM-5 (a)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ (b)的X射线能谱图,图中数据是O、Al、Si和Sn元素的质量百分含量. 结果表明, HZSM-5经四氯化锡负载和硫酸浸渍处理后, Sn元素被负载于催化剂上,形成了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$.

2.5 影响二聚糖醇解反应的因素

2.5.1 几种相关催化剂的活性比较

选定反应体系为甲醇 20 mL , 二聚糖 200 mg , 催化剂为 3.0 mg , 反应温度为 150°C , 反应压力 3 MPa , 反应时间 4 h , 考察不同类型催化剂的催化效果, 具体结果见表1.

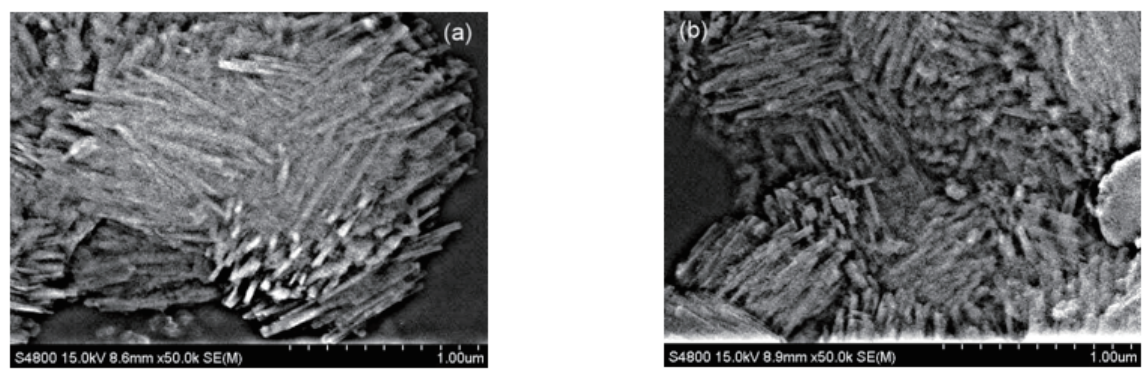


图 3 HZSM-5(a)和SO₄²⁻/Sn-ZSM-5(b)的SEM图

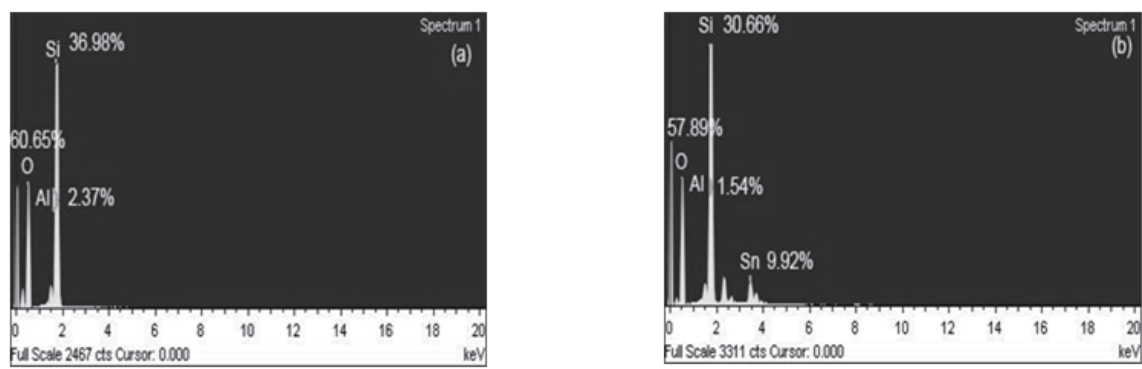


图 4 HZSM-5 (a)和SO₄²⁻/Sn-ZSM-5 (b)的X射线能谱图

表 1 不同催化剂的催化活性

Catalyst	HZSM-5	SnCl ₄ ·5H ₂ O	Sn-ZSM-5	SO ₄ ²⁻ /Sn-ZSM-5
β -glucoside	19	25.1	24.5	32
α -glucoside	32	33.8	47.9	56.7
Covn. (%)	82.8	84.4	96.5	100
Yield (%)	51	58.9	72.4	88.7

conditions: cellobiose 200 mg; CH₃OH 20 mL; catalyst 3.0 mg; N₂ 3 MPa; 150 °C; 4 h.

从表1可以看出催化剂HZSM-5催化活性较低,二聚糖的转化率和总糖产率都较低;HZSM-5经四氯化锡(SnCl₄·5H₂O)和硫酸处理后制成的催化剂SO₄²⁻/Sn-ZSM-5,表现出较好的催化活性,二聚糖的转化率和总糖的产率都有较大的提高.这说明经过改性的SO₄²⁻/Sn-ZSM-5分子筛催化剂是一种适合二聚糖醇解的催化剂.

2.5.2 催化剂用量的影响

选定反应体系为甲醇20 mL,二聚糖200 mg,反应温度为150 °C,反应压力3 MPa,反应时间4 h,考察SO₄²⁻/Sn-ZSM-5催化剂的用量对反应的影响,具体结果见表2.

表 2 催化剂用量的影响

catalyst (mg)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
β -glucoside	16.3	22.4	32	22	20.8
α -glucoside	34.6	37.4	56.7	37.3	34.8
Covn. (%)	83.5	100	100	100	100
Yield (%)	50.9	59.8	88.7	59.3	55.6

conditions: cellobiose 200mg; CH₃OH 20 mL; N₂ 3 MPa; 150 °C; 4 h.

由表2可以看出随着催化剂用量的增加,二聚糖醇解的转化率趋于稳定,总糖的产率逐渐提高,当催化剂的用量达到3.0 mg后又逐渐降低,这是因为随着催化剂的用量增加,造成体系内酸度增加,引起了部分糖的焦糖化等副反应,使得总糖的收率降低。所以选取催化剂的最佳加入量为3.0 mg。

2.5.3 反应温度的影响

选定反应体系为甲醇20 mL,二聚糖200 mg,催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ 为3.0 mg,反应压力3 MPa,反应时间4 h,考察反应温度对二聚糖醇解的影响,具体结果见表3。

表 3 反应温度的影响

Temperature(° C)	110	130	150	160	180
β -glucoside	7.0	22	32	34.2	17.8
α -glucoside	18.8	43.9	56.7	32.4	26.7
Covn. (%)	46.4	94	100	100	100
Yield (%)	25.8	65.9	88.7	66.6	44.5

Conditions: cellobiose 200mg; CH_3OH 20 mL; catalyst 3.0mg; N_2 3 MPa; 4 h.

由表3可以看出随着反应温度的增加,二聚糖醇解的转化率和总糖产率逐渐提高,当反应温度达到150 ° C后又逐渐降低,这是因为随着反应温度的提高,引起了体系内部分糖的炭化和焦糖化等副反应发生,使得总糖的收率有所降低。所以反应体系的最佳反应温度为150 ° C。

2.5.4 反应时间的影响

选定反应体系为甲醇20 mL,二聚糖200 mg,催化剂为3.0 mg,反应温度为150 ° C,反应压力3 MPa,考察反应时间对二聚糖的醇解的影响,具体结果见表4。

表 4 反应时间对产率的影响

time(h)	1	2	4	6	8
β -glucoside	21.7	21.9	32	24.5	18.7
α -glucoside	39	38.4	56.7	41.7	29.3
Covn. (%)	98.4	100	100	100	100
Yield (%)	60.7	60.3	88.7	66.2	48

conditions: cellobiose200 mg; CH_3OH 20 ml; catalyst 3.0 mg ; N_2 3 MPa; 150 ° C.

由表4可以看出随着反应时间的增加,二聚糖醇解的转化率变化不太显著,而总糖的产率变化明显,这说明在适度的时间范围内,延长反应的时间有利总糖产率的提高。当反应时间达到4 h后,总糖产率随着反应时间的延长而不断的下降,这可能是因为随着反应时间的延长,引起了部分糖的炭化和焦糖化等副反应的发生,使得总糖的收率有所降低。所以确定反应的最佳反应时间为4h。

3 结 论

以脱硅法制备了介孔分子筛HZSM-5,经 Sn^{2+} 的负载和硫酸的处理后制得改性 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ 催化剂,结构表征结果发现其仍然保持了规则的介孔结构,比表面积为 $325.28 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,平均吸附孔径为115 Å。该催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-ZSM-5}$ 对二聚糖醇解反应具有较好的催化性能。研究结果表明,在反应条件为: 甲醇用量为20 mL,催化剂用量为3.0 mg,反应温度为150 ° C,反应时间为4 h,反应气体为氮气,压力为3 MPa时,二聚糖醇解后总糖的收率可达88%。

参考文献:

- [1] Paivi M A, Arne H, Tapion S, et al. Recent progress in synthesis of fine and special chemical products from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes [J]. Catalysis Reviews, 2007, 49:197-340.
- [2] Dhepe P L, Fukuoka A. Cellulose conversion under heterogeneous catalysis [J]. ChemSusChem, 2008, 1(12): 969-975.
- [3] Fleming K, Gray D G, Matthews S. Cellulose crystallites[J]. Chemistry-A European Journal, 2001, 7(9): 1831-1836.

- [4] Huber G W, Iborra S, Corma S. Synthesis of transportation fuel from biomass chemistry catalysts and engineering [J]. Chemical Reviews, 2006, 106: 4044-4098.
- [5] 谭雪松, 庄新姝, 邓卫平, 等. Ru/CNT催化纤维二糖加氢制备山梨醇的机理及动力学[J]. 化工学报, 2010, (10): 2579-2584.
- [6] 徐蓉, 奚永兰, 张九花, 等. 利用纤维素水解液中的纤维二糖发酵制备丁二酸[J]. 化工进展, 2013, (4): 874-877.
- [7] 张军营, 杨小峰, 侯宝林, 等. 纤维二糖与葡萄糖催化转化制备乙二醇[J]. 催化学报, 2014, (11): 1811-1817.
- [8] 尹建军, 邢伟静, 李玉波, 等. ZSM-5分子筛结晶度及晶粒大小的影响因素[J]. 分子催化, 2012, 26(2): 162-168.
- [9] Laiqi Xue, Kang Cheng, Hongxi Zhang, et al. Mesoporous H-ZSM-5 as an efficient catalyst for conversions of cellulose and cellobiose into methyl glucosides in methanol. [J]. Catalysis Today, 2016, 274: 60-66.
- [10] 陈艳艳, 于如军, 梁化, 等. 无晶种合成ZSM-5分子筛的研究[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2013, 27(3): 14-17.
- [11] Shan Xianglei, Cheng Zhenmin, Li Ying. Solvent Effects on Hydration of Cyclohexene over H-ZSM-5 Catalyst[J]. J ChemEng Data, 2011, 56(12): 4310-4316.
- [12] 李赫垠, 项寿鹤, 吴德明, 等. ZSM-5沸石分子筛合成的研究[J]. 高等学校化学学报, 1981, 29(4): 517-519.
- [13] 房承宣, 屈一新, 王亚涛, 等. 预结晶法合成ZSM-5分子筛及催化环己烯水合制环己醇的研究[J]. 现代化工, 2013, 33(2): 49-53.
- [14] Serrano D P, Garcia R A, Linares M, et al. Influence of the Calcination Treatment on the Catalytic Properties of Hierarchical ZSM-5[J]. Catal Today, 2012, 179(1): 91-101.

责任编辑: 周蓉

(上接第 428 页)

- [2] 由业诚, 张晓辉, 郭明, 等. 微波辐射KF-Al₂O₃催化合成查尔酮的研究[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(2): 186-188.
- [3] 郭宏雄, 臧庶声, 李文科, 等. 查耳酮的制备I[J]. 兰州医学院学报, 1998, 24 (2): 12213.
- [4] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心编. 有机化学实验[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2004, 241-242.
- [5] 北京大学化学学院有机化学研究所编. 有机化学实验: 2版[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002, 168-169.
- [6] 李兆陇, 银金香, 林天舒. 有机化学实验[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000, 128-129.
- [7] 李零良. 微型半微型有机化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003, 207-208.
- [8] 胡晓允, 周忠强, 单自兴. 苯亚甲基苯乙酮合成方法的改进[J]. 广州化工, 2013, 41(3): 50-51.
- [9] 王春山, 吴浩浩, 谭亚军, 等. 查尔酮及氮杂查尔酮的机械法合成[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2013, 12(1): 40-44.
- [10] 胡晓允, 韦丽艳, 钟诗诗, 等. 功能化离子液体催化合成苯亚甲基苯乙酮[J]. 实验室科学, 2015, 18(3): 48-50.
- [11] 刘兴利, 赵志刚, 曾碧涛, 等. 微波干法合成查尔酮[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(5): 574-576.
- [12] 张国喜, 杨金凤, 姬广军, 等. 微波辅助合成查尔酮衍生物的工艺[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2011, 29(6): 785-788.
- [13] 廖九中, 杨慧文, 潘育方. 延胡索生物碱超声法提取工艺的研究[J]. 广东药学院学报, 2012, 28(2): 153-155.
- [14] 李记太, 臧洪俊. 超声波应用于有机合成方面的新进展[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2000, 20(1): 96-102.
- [15] 赵新海, 姬红, 刘晨江. 氨基磺酸铵: 一种“一锅法”合成3,4-二氢嘧啶-2(1H)-(硫)酮的有效催化剂[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2010, 27(2): 132-135.
- [16] 黄丹, 江国庆. 超声技术在查尔酮合成中的应用研究[J]. 有机化学, 2002, 22(12): 1057-1059.
- [17] 贾兆海, 陈馥衡, 谢毓元. 超声波在有机合成中的应用[J]. 化学进展, 1998, 10(1): 63-73.
- [18] 周先波, 周赛春, 王永红, 等. 在有机合成实验教学中超声波应用初探[J]. 实验科学与技术, 2007, 5(6): 107-108.

责任编辑: 周蓉